Stanford University Library
FEB 4 1924
1923

# Über 1-Methylnaphtalin-4-sulfonsäure.

AUSZUG AUS DER DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
BEI DER
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
HESSISCHEN LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU GIESSEN

EINGEREICHT VON

**BRUNO CHRIST**
GEBOREN IN LOLLAR.

GIESSEN 1923.
DRUCKEREI WILHELM HERR.

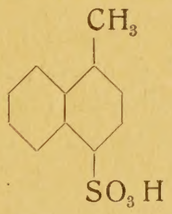
Genehmigt durch den Prüfungsausschuß
am 20. Januar 1923.

Berichterstatter: Dr. Elbs, Dr. Brand.

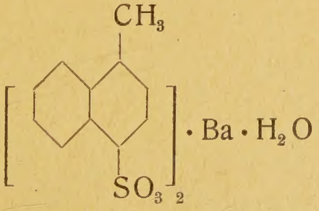
Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, den Verlauf der Sulfonierung von $\alpha$-Methylnaphtalin zu untersuchen, die entstehende Sulfonsäure zu charakterisieren und einen Nachweis für die Stellung der Sulfongruppe im Naphtalinkern zu erbringen.

Die bereits vorhandene Literatur [1]) läßt erkennen, daß die seither auf diesem Gebiete angestellten Untersuchungen durchweg keine greifbaren Resultate zeitigten und dringend einer Ergänzung bedürfen. Im Folgenden sei eine Zusammenfassung meiner Resultate gegeben.

Beim Schütteln von einem Mol. $\alpha$-Methylnaphtalin mit 2,5 Mol. konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte entsteht im wesentlichen die 1-Methylnaphtalin-4-sulfonsäure;

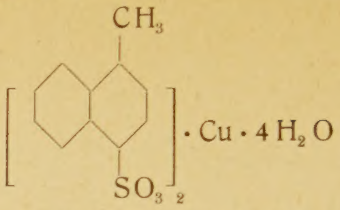



diese ist leicht löslich in Wasser und konzentrierter Schwefelsäure, schwer löslich in Schwefelsäure von mittlerer Konzentration. Das farblose Bariumsalz




[1]) A. 155, 115 u. J. pr. 46, 317.

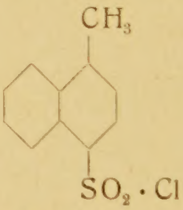
sowie das blaßgrüne Kupfersalz




sind aus Wasser gut kristallisierbar. Ein Teil wasserfreies Bariumsalz löst sich bei Zimmertemperatur in 90 Teilen Wasser, ein Teil wasserfreies Kupfersalz in etwa 46 Teilen Wasser.

Die Versuche zur Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe mittels Kaliumpermanganat, sowohl in alkalischer, als auch in neutraler Lösung, lieferten keine Substanz von wohldefinierten Eigenschaften.

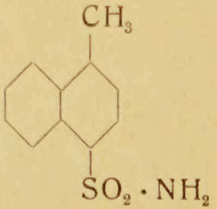
Das aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure mittels Phosphorpentachlorid gewonnene 1-Methylnaphtalin-4-sulfochlorid




besitzt den Schmelzpunkt 81°, ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Petroläther und wird aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in feinen Kriställchen erhalten.

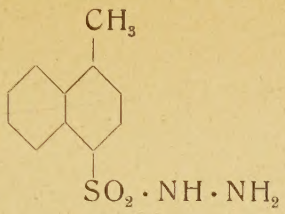
Aus dem Sulfochlorid werden gewonnen:

1. Durch mehrstündiges Erwärmen mit Ammoniakwasser das 1-Methylnaphtalin-4-sulfamid

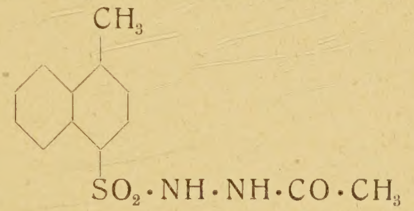



Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 174°.

2. Mittels alkoholischer Hydrazinhydratlösung das 1-Methylnaphtalin-4-sulfonhydrazid,

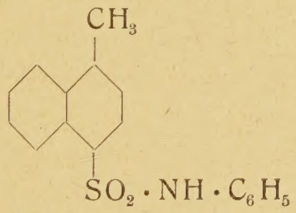



das aus Alkohol in farblosen Nädelchen kristallisiert, die bei 124—125° unter Gasentwicklung schmelzen. Das Acetylderivat



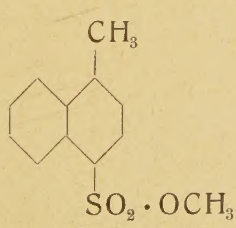

kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 220—222° unter Gasentwicklung schmelzen.

3. Mittels einer alkoholischen Lösung von Anilin das 1-Methylnaphtalin-4-sulfanilid



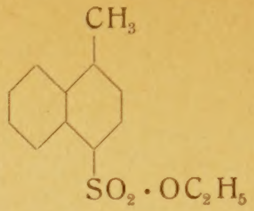

das aus Essigsäure in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 158° kristallisiert.

4. Mittels Methylalkohol der 1-Methylnaphtalin-4-sulfonsäuremethylester,



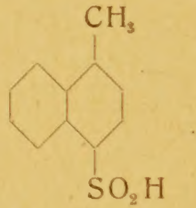

der aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 107° kristallisiert.

5. Mittels Äthylalkohol der Äthylester

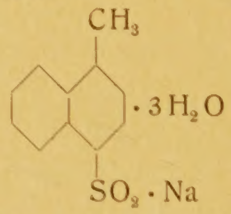


der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 98° erhalten wird.

6. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Wasser die 1-Methylnaphtalin-4-sulfinsäure;

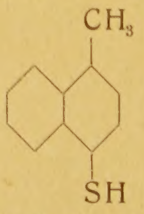


aus verdünntem Alkohol kristallisiert sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist anfangs tiefviolett gefärbt und geht bald in ein schmutziges Grün über. Das Natriumsalz



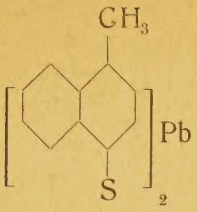
wird aus Wasser in Blättchen erhalten.

7. Durch anhaltende Reduktion mit Eisen und Salzsäure ein Öl, das 1-Methylnaphtalin-4-sulfhydrat



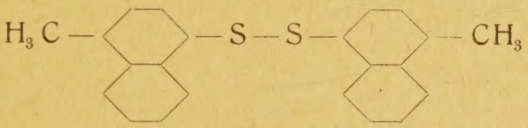
das mit Wasserdampf flüchtig ist und im Vacuum bei 25 mm Druck zwischen 168 und 178° übergeht, aber auch dann

noch nicht analysenrein ist. Das durch Fällung erhaltene Bleisalz



ist gelb gefärbt.

Die Lösung des Sulfhydrates in alkoholischem Ammoniak ergibt nach zweitägigem Stehen an der Luft das 1·1'-Dimethyl-dinaphtyl-4·4'-disulfid



das aus Eisessig in blaßgelben Kriställchen vom Schmelzpunkt 114⁰ erhalten wird.

Den Beweis für die Struktur meiner Sulfonsäure lieferte die mit dem Natriumsalz ausgeführte Kalischmelze. Das dabei gewonnene Methylnaphtol schmilzt bei 84⁰ und ist identisch mit dem bereits von Lesser[1]) beschriebenen 1·4-Methylnaphtol. Auch das daraus hergestellte 1,4-Methylbenzoylnaphtol vom Schmelzpunkt 81—82⁰ stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Lesser beschriebenen Benzoylderivat überein, womit erwiesen ist, daß die Sulfongruppe in 4-Stellung eingetreten ist.

---

[1]) A. 402, 25.

## Lebenslauf.

Ich, Bruno Christ, ev. Konfession, bin geboren am 11. Januar 1898 zu Lollar, Kreis Gießen, als Sohn des verstorbenen Mühlenbesitzers Daniel Christ zu Lollar. Ich besuchte 3 Jahre die Volksschule zu Lollar, dann seit Ostern 1907 das Realgymnasium zu Gießen, das ich am 28. Juni 1915 mit dem Reifezeugnis verließ, um ins Heer einzutreten. Im Sommersemester 1919 ließ ich mich an der Hessischen Landesuniversität zu Gießen immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Am 22. Juli 1920 bestand ich das anorganische, am 17. Juni 1921 das organische Verbandsexamen, am 16. Juni 1922 das Ergänzungsexamen in physikalischer Chemie. Zum Abschluß meines Studiums übernahm ich vorliegende Arbeit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Elbs, für die rege Anteilnahme und jederzeit hilfsbereite Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zuteil werden ließ, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.